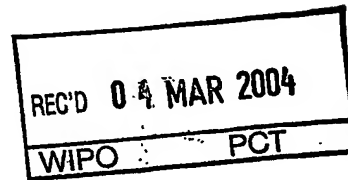


104547020
PCT/EP 03/14110

BUNDESRREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 19 199.2

Anmeldetag: 29. April 2003

Anmelder/Inhaber: Kuraray Specialities Europe GmbH,
65926 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Vernetzte Polyvinylacetale

Priorität: 09. Januar 2003 DE 103 00 320.7

IPC: C 08 F 8/28

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Remus

ks2003-01de2

25. April 2003

mai/bu

f:\ib4lsp\lspanm\bu000131.rtf

Kuraray Specialities Europe GmbH
Brüningstraße 50

D-65926 Frankfurt am Main

Vernetzte Polyvinylacetale

Vernetzte Polyvinylacetale

Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzte Polyvinylacetale, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung, insbesondere für Verbundsicherheitsgläser.

Die Modifikation von Polyvinylalkohol mittels Acetalisierung, insbesondere mit n-Butyraldehyd, ist eine seit langem bekannte und genutzte Reaktion. Folien der auf diese Weise erhältlichen Polyvinylacetale, insbesondere Polyvinylbutyrale, werden wegen ihrer hohen Lichtbeständigkeit sowie ihrem sehr guten Klebevermögen als Zwischenschichten in Verbundsicherheitsgläsern, insbesondere in Automobilscheiben (Front- und Seitenscheiben), eingesetzt. Derartige Verbundgläser bieten ein hohes Maß an Sicherheit, da im Falle einer Stoßbeanspruchung die elastische Polyvinylacetalfolie die mechanische Energie absorbiert und die gegebenenfalls entstehenden Glassplitter an der Folie kleben bleiben.

Leider weisen jedoch Verbundsicherheitsgläser auf Basis konventioneller Polyvinylacetal-Typen häufig nur unzureichende mechanische Eigenschaften, insbesondere bei höheren Temperaturen größer 150 °C, auf. Dieses Problem lässt sich auch durch die Verwendung von Polyvinylacetalen mit höheren Molekulargewichten nur schwer lösen, da man an dieser Stelle u. a. aufgrund von Verarbeitungsproblemen (z. B. Blasenbildung, zu hohe oder zu niedrige Viskosität des Polyvinylacetals bei der Verarbeitungstemperatur, fehlende Konstanz der Eigenschaften während der Verarbeitung) meist an die Grenzen des praktisch Machbaren stößt.

Aus diesem Grund schlägt die europäische Patentanmeldung EP 0 211 818 A1 vor, Polyvinylbutyrale einzusetzen, welche unter Verwendung von Aldehyden mit mindestens zwei Aldehydgruppen über intermolekulare Diacetalverknüpfungen vor oder während der Acetalisierungsreaktion des

Polyvinylalkohols mit dem Butyraldehyd vernetzt wurden. Diese Art der Vernetzung führt jedoch aufgrund der sehr hohen Reaktivität von Aldehyden zu stark vernetzten, sehr hochmolekularen und daher teilweise unlöslichen Polyvinylbutyralen, welche für die Herstellung von Verbundsicherheitsgläsern hoher Qualität - falls überhaupt - nur begrenzt geeignet sind. Abgesehen davon sind die durch Di- oder Polyaldehyde vernetzten Polyvinylbutyrale unter den Bedingungen der thermoplastischen Verarbeitung des Polymeren (z. B. Extrusion) nicht ausreichend stabil, weshalb in Abhängigkeit von den angewendeten Temperaturen, Verweilzeiten, Scherraten etc. eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Spaltung der Vernetzungsstellen (Molekulargewichts-Abbau) erfolgt. Dieser Mangel an thermischer Stabilität erschwert insbesondere die Herstellung reproduzierbarer Produktqualitäten, da das Polymer auf Prozessschwankungen äußerst sensibel reagiert, und führt weiterhin zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Polyvinylacetale, insbesondere bei höheren Temperaturen.

In Anbetracht dieses Standes der Technik war es daher ein Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Polyvinylacetale mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei höheren Temperaturen, vorzugsweise größer 150 °C, bereitzustellen. Dabei sollten die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale insbesondere zur Herstellung von Folien sowie insbesondere zur Herstellung von Verbundsicherheitsgläsern hoher Qualität geeignet sein, und aus diesem Grunde vorzugsweise eine verbesserte Konstanz der Materialeigenschaften, insbesondere der mechanischen Eigenschaften, während der Verarbeitung zu Folien und zu Verbundsicherheitsgläsern aufweisen.

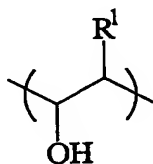
Der vorliegenden Erfindung lag weiterhin die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale anzugeben, welches auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig durchführbar ist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war auch darin zu erblicken, besonders geeignete Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale aufzuzeigen.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch vernetzte Polyvinylacetale, welche durch ein Herstellungsverfahren mit allen Merkmalen des vorliegenden Patentanspruchs 1 erhältlich sind. Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Weiterhin werden die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Polyvinylacetale sowie für die Anwendung besonders interessante Anwendungsformen und Anwendungsgebiete beansprucht.

Dadurch dass man ein Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyvinylacetalen bereitstellt, bei welchem man ein Polymer (A1) vernetzt, welches, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

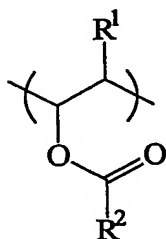
a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



(1)

worin R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

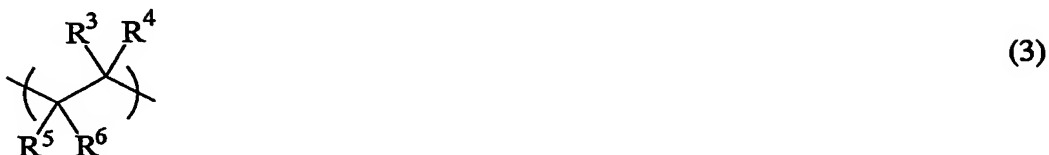
b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



(2)

worin R² Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt,

c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3)



worin R^3 , R^4 , R^5 und R^6 , jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol sind,

d.) 0,00001 bis 30,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (4)



worin R^7 und R^8 , jeweils unabhängig voneinander, Wasserstoff, eine Carboxylgruppe, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere COOH-Gruppen als Substituenten aufweisen kann, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,

enthält,

wobei man, in beliebiger Reihenfolge,

- (i) das Polymer (A1) mit mindestens einem Polyaldehyd der Formel (5) umsetzt,



worin R^9 eine Bindung oder einen 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisenden Rest darstellt und n eine ganze Zahl größer gleich 2 ist,

und

- (ii) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4) miteinander verestert,

gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise, vernetzte Polyvinylacetale zugänglich zu machen, welche insbesondere bei höheren Temperaturen, vorzugsweise größer 150 °C, verbesserte mechanischen Eigenschaften, vor allen einen höheren Speichermodul aufweisen.

Zugleich weisen die erfindungsgemäßen vernetzten Polyvinylacetale eine Reihe weiterer Vorteile auf. Hierzu gehören u. a.:

- ⇒ Die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale zeichnen sich durch eine verbesserte Konstanz ihrer Materialeigenschaften, insbesondere ihrer mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise ihr Speichermodul, aus. Dieser Vorteil ist insbesondere bei höheren Temperaturen, insbesondere größer 150 °C, zu beobachten. Eine Veränderung der Vernetzungsdichte wie in EP 0 211 818 A1 kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht beobachtet werden, im Gegenteil die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale weisen eine deutlich verbesserte Konstanz ihrer Vernetzungsdichte auch bei höheren Temperaturen, insbesondere größer 150 °C, auf.
- ⇒ Die Gegenwart der polymergebundenen Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen in den erfindungsgemäßen Polymeren führt zu einer deutlichen Stabilisierung der über Acetalbrücken entwickelten Verbindungsstellen. Weiterhin erfüllen sie eine Puffer-Funktion und wirken auf diese Weise möglicherweise schädlichen Säure-Einflüssen, beispielsweise durch Hydrolyseprodukte von Antihafmitteln effektiv entgegen.
- ⇒ Die erfindungsgemäßen vernetzten Polyvinylacetale können auf einfache Art und Weise großtechnisch und kostengünstig erhalten werden. Dabei werden insbesondere durch die schonenden Vernetzungsbedingungen und die hierfür erforderlichen kurzen Vernetzungszeiten Oxidationsreaktionen und/oder andere thermisch induzierte Nebenreaktionen, welche in der Regel zu einer Verfärbung des Polymers führen und somit insbesondere für die Anwendung als (transparente) Verbundsicherheitsgläser eine Qualitätseinbuße bedeuten würden, vermieden.
- ⇒ Die Herstellung der erfindungsgemäßen vernetzten Polyvinylacetale kann sehr schnell und schonend erfolgen, so dass aufgrund der bereits zu Anfang hohen Molekulargewichte der Polyvinylacetale sehr kurze Extrusionsstrecken bzw. der Extruderverweilzeiten gewählt werden können.

⇒ Aufgrund ihres charakteristischen Eigenschaftsprofil eignen sich die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale insbesondere für Verbundsicherheitsgläser, welche auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig, insbesondere durch ein Extrusionsverfahren, hergestellt werden können. Dabei kommt in diesem Zusammenhang vor allem der Vorteil zu tragen, dass durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale sowohl eine Blasenbildung als auch Eigenschaftsschwankungen während der Verarbeitung weitestgehend vermieden werden und auf diese Weise Verbundsicherheitsgläser mit verbesserten optischen und mechanischen Eigenschaften unter hoher Reproduzierbarkeit zugänglich werden.

Die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale sind ausgehend von einem Polymer (A1) erhältlich, welches, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



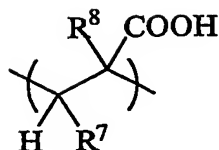
b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3)



d.) 0,00001 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30,0 Gew.-%, Struktureinheiten der Formel (4)



(4)

enthält.

Dabei sind die jeweiligen Struktureinheiten natürlich voneinander verschieden, insbesondere umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Struktureinheit der Formel (3) nicht die Struktureinheiten der Formel (1), (2) und/oder (4).

Der Rest R^1 stellt jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff, dar.

Der Rest R^2 kennzeichnet Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, zweckmäßigerweise eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder eine n-Hexylgruppe, vorteilhafterweise eine Methyl- oder eine Ethylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe.

Die Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 sind jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol, zweckmäßigerweise Wasserstoff, ein gegebenenfalls verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls eine oder mehrere Carbonsäureamid- und/oder Sulfonsäuregruppen enthalten kann.

Der Rest R^7 ist Wasserstoff, eine Carboxylgruppe (COOH), eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere COOH-Gruppen als Substituent aufweisen kann, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, zweckmäßigerweise Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder eine n-Hexylgruppe.

Der Rest R^8 bezeichnet Wasserstoff, eine Carboxylgruppe, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere COOH -Gruppen als Substituent aufweisen kann, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, zweckmäßigerweise Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder eine n-Hexylgruppe. Besonders bevorzugte Reste R^8 umfassen Wasserstoff, eine Methylgruppe und $-\text{CH}_2\text{COOH}$.

Besonders bevorzugte Struktureinheiten der Formel (3) leiten sich von geradkettigen oder verzweigten Olefinen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, (Meth)acrylamiden und/oder Ethylensulfonsäure ab. Dabei haben sich Olefine, insbesondere solche mit einer endständigen C-C-Doppelbindung, die vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere Ethylen, als ganz besonders günstig erwiesen. Weiterhin führen auch Struktureinheiten (3), die sich von Acrylamidopropenylsulfonsäure (AMPS) ableiten, erfindungsgemäß zu ganz besonders vorteilhaften Ergebnissen.

Besonders bevorzugte Struktureinheiten der Formel (4) leiten sich von (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und/oder Itaconsäure ab.

Die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (2) ist vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 40 mol-%, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,5 bis 25,0 mol-%, insbesondere im Bereich von 1,0 bis 15,0 mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2). Dabei wird gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Polymer (A1) eingesetzt, welches bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 1,0 bis 2,0 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthält. Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Polymer (A1) eingesetzt, welches bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 3,0 bis 7,0 mol-%

Struktureinheiten der Formel (2) enthält. Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Polymer (A1) eingesetzt, welches bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 10,0 bis 15,0 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthält.

Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Polymer (A1), jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht, > 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise > 60,0 Gew.-%, vorteilhafterweise > 70,0 Gew.-%, insbesondere > 80,0 Gew.-% an Struktureinheiten der Formel (1) und/oder (2). Besonders vorteilhafte Ergebnisse können dabei mit Polymeren (A1) erzielt werden, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, > 85,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise > 90,0 Gew.-%, vorteilhafterweise > 95,0 Gew.-%, insbesondere > 99,0 Gew.-% an Struktureinheiten der Formel (1) und/oder (2) enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann das Polymer (A1) einen syndiotaktischen, isotaktischen und/oder ataktischen Kettenaufbau besitzen. Weiterhin kann es sowohl als random- als auch als Blockcopolymer vorliegen.

Die Viskosität des Polymers (A1) ist erfindungsgemäß von untergeordneter Bedeutung, prinzipiell können sowohl niedermolekulare als auch hochmolekulare Polymere (A1) eingesetzt werden. Dennoch hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen, dass das Polymer (A1) eine Viskosität im Bereich von 1 bis 70 mPas, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 40 mPas, insbesondere im Bereich von 3 bis 30 mPas, aufweist (gemessen als 4 Gew.-%-ige wässrige Lösung nach Höppler bei 20°C, DIN 53015).

Weiterhin unterliegen die Polymere (A1) hinsichtlich ihrem Molekulargewicht keinen besonderen Beschränkungen, für die Zwecke der vorliegenden Erfindung haben sich jedoch Polymere (A1) mit einem Gewichtsmittel des

Molekulargewichtes von mindestens 20.000 g/mol ganz besonders bewährt. Dabei wird das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes vorzugsweise mittels Gelpermeationschromatographie, zweckmäßigerweise unter Verwendung einer Polyethylenoxid-Kalibrierung, bestimmt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere (A1) kann auf an sich bekannte Weise in einem zweistufigem Verfahren erfolgen. In einem ersten Schritt wird der entsprechende Vinylester in einem geeigneten Lösungsmittel, in der Regel Wasser oder ein Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol, unter Verwendung eines geeigneten Radikalstarters, radikalisch polymerisiert. Wird die Polymerisation in der Gegenwart radikalisch copolymerisierbarer Monomere durchgeführt, so erhält man die entsprechenden Vinylester-Copolymere.

Das Vinylester(co)polymer wird dann in einem zweiten Schritt, üblicherweise durch Umesterung mit Methanol, verseift, wobei man den Verseifungsgrad auf an sich bekannte Weise, beispielsweise durch Variation der Katalysatorkonzentration, der Reaktionstemperatur und/oder der Reaktionszeit, gezielt einstellen kann. Für weitere Details wird auf die gängige Fachliteratur, insbesondere auf Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-Rom Wiley-VCH, 1997, Keyword: *Poly(Vinyl Acetals)* und die dort angegebenen Literaturstellen verwiesen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die vernetzten Polyvinylacetale erhalten, indem man, in beliebiger Reihenfolge,

- (i) das Polymer (A1) mit mindestens einem Polyaldehyd der Formel (5) umsetzt



und

- (ii) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4) miteinander verestert.

Dabei bezeichnet R^9 eine Bindung oder einen 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisenden Rest, vorzugsweise eine aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Gruppe mit zweckmäßigerweise 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12, insbesondere 2 bis 10, Kohlenstoffatomen.

Der Index n ist eine ganze Zahl größer gleich 2, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10, zweckmäßigerweise im Bereich von 2 bis 6, insbesondere 2 oder 3. Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist n gleich 2.

Erfindungsgemäß ganz besonders geeignete Verbindungen der Formel (5) umfassen Glyoxyl, Propandial, n-Butandial, Glutardialdehyd, n-Hexandial, n-Heptandial, n-Octandial, n-Nonandial, n-Decandial, n-Undecandial, n-Dodecandial, 4,4'-Ethylendioxydibenzaldehyd und 2-Hydroxyhexandial, insbesondere Glutardialdehyd und n-Nonandial.

Die Menge des Polyaldehyds (5) kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung prinzipiell beliebig gewählt werden, jedoch hat es sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ganz besonders bewährt, bezogen auf das Gesamtgewicht an Polymer (A1), 0,001 bis 1,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 0,005 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1,0 Gew.-%, Polyaldehyd (5) einzusetzen.

Die Durchführung der Schritte (i) und (ii) kann in beliebiger Reihenfolge erfolgen, d. h. es ist möglich, zunächst Schritt (i) und dann Schritt (ii) oder zunächst Schritt (ii) und dann Schritt (i) oder aber auch gleichzeitig beide Schritte durchzuführen. Jedoch hat es sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen, zunächst Schritt (i) und dann Schritt (ii) durchzuführen.

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gibt man weiterhin zu einem beliebigen Zeitpunkt mindestens eine Verbindung der Formel (6) zu



Die Reste R^{10} und R^{11} sind jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Dabei können diese Alkyl- und Arylreste mit einer oder mehreren Hydroxyl-, Sulfonsäuregruppen und/oder Halogenatomen, wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, substituiert sein. Zu den bevorzugten Verbindungen der Formel (6) gehören Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, 2-Ethoxybutyraldehyd, Paraldehyd, 1,3,5-Trioxan, Capronaldehyd, 2-Ethylhexanal, Pelargonaldehyd, 3,5,5-Trimethylhexanal, 2-Formyl-benzoesulfonsäure, Aceton, Ethylmethylketon, Butylethylketon und/oder Ethylhexylketon.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich der Einsatz von Aldehyden, d. h. von Verbindungen der Formel (6) mit $\text{R}^{10} = \text{Wasserstoff}$ und $\text{R}^{11} = \text{Wasserstoff}$, eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder eine iso-Propylgruppe, vorzugsweise von Formaldehyd und/oder n-Butyraldehyd, insbesondere von n-Butyraldehyd, ganz besonders bewährt.

Das Verhältnis der Komponenten (5) und (6) wird vorzugsweise folgendermaßen gewählt

- (1) 95,00 bis 99,99 Gewichtsteile mindestens einer Verbindung (6)
 - (2) 0,01 bis 5,00 Gewichtsteile mindestens eines Polyaldehyds (5),
- wobei sich die angegebenen Gewichtsteile vorzugsweise zu 100,00 Gewichtsteilen ergänzen.

Die Umsetzung des Polymers (A1) mit der Verbindung (5) und/oder (6) erfolgt vorzugsweise in mindestens einem inerten Lösungsmittel, wobei der Begriff „inertes Lösungsmittel“ für solche Lösungsmittel steht, die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen nicht den Ablauf der gewünschten Reaktion stören bzw. gar verhindern. Ein in diesem Zusammenhang besonders zweckmäßiges Lösungsmittel ist Wasser.

Weiterhin führt man die Reaktion günstigerweise in Gegenwart saurer Katalysatoren durch. Geeignete Säuren umfassen sowohl organische Säuren, wie beispielsweise Essigsäure als auch mineralische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure, wobei sich der Einsatz von Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure in der Technik besonders bewährt hat. Die Durchführung der Reaktion erfolgt vorzugsweise derart, dass man das Polymer (A1) in wässriger Lösung vorlegt, die Verbindung (5) und/oder (6) in diese Lösung einträgt und anschließend den sauren Katalysator zutropft.

Die Veresterung (ii) kann auf an sich bekannte Weise erfolgen, wobei es sich jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen hat, die Vernetzung, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Weichmachers, bei Masstemperaturen im Bereich von 80 bis 280°C, vorzugsweise im Bereich von 120 bis 280°C, insbesondere im Bereich von 140 bis 260°C, thermisch durchzuführen.

Die thermische Vernetzung des Polyvinylacetals kann dabei mit allen dem Fachmann bekannten beheizbaren Aggregaten, wie z.B. Öfen, Knetern, Extrudern, Pressen oder Autoklaven durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die thermische Vernetzung jedoch in Extrudern oder in Knetaggregaten, da diese eine gute Homogenisierung mit dem/den Weichmachern, der/die in einer bevorzugten Ausführungsform enthalten ist/sind, gewährleisten. Die Vernetzung ist dabei erkennbar an dem im Vergleich zum unvernetzten Polyvinylacetal höheren Molekulargewicht des vernetzten Polyvinylacetals.

Der Grad der Vernetzung kann - je nach Anwendung - frei gewählt werden. Dennoch hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders zweckmäßig erwiesen, dass mindestens 10 mol-%, vorzugsweise mindestens 20 mol-%, zweckmäßigerweise mindestens 30 mol-%, insbesondere mindestens 40 mol-%, aller ursprünglich im Polyvinylacetal enthaltenen Carboxylgruppen verestert werden. Dabei ist der Gehalt an Carboxylgruppen, bezogen auf das Gesamtgewicht des vernetzten Polyvinylacetals, vorzugsweise kleiner gleich 10,0 Gew.-% und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,00001 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 10,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,01 bis 5,0 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,01 bis 2,0 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen, vernetzten Polyvinylacetale enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform Weichmacher. Als Weichmacher können dabei alle dem Fachmann bekannten Weichmacher eingesetzt werden. Der Weichmacher wird dabei in üblichen Mengen eingesetzt, die dem Fachmann bekannt sind. Bekannte Weichmacher für Polyvinylacetale, insbesondere für Polyvinylbutyrale sind dabei die Ester aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen bzw. Oligoalkylen-Glykolethern, Phosphorsäureester sowie verschiedene Phthalate, wie sie zum Beispiel in der US-A-5 137 954 offenbart werden. Vorzugsweise eingesetzt werden jedoch die Diester von Di-, Tri- und Tetraethylenglykolen mit aliphatischen Monocarbonsäuren, Adipinsäure-Dialkylester sowie die in der nicht-vorveröffentlichten DE-A-101 00 681 beschriebenen Dibenzoate von Alkylen- und Polyalkylenglykolen.

Mögliche Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen vernetzten Polyvinylacetale sind dem Fachmann offensichtlich. Sie eignen sich insbesondere für alle Anwendungen, die für vernetzte Polyvinylacetale, insbesondere für Polyvinylformale und/oder Polyvinylbutyrale vorgezeichnet sind. Besonders bevorzugte Anwendungsgebiete umfassen ihre Verwendung als Folien,

insbesondere für Verbundgläser, welche vorzugsweise durch direkte Extrusion mit Hilfe von Breitschlitzdüsen hergestellt werden können. Weitere Details zur Extrusion von Polyvinylacetalen und zur Herstellung von Polyvinylacetal-, insbesondere von Polyvinylbutyral-Folien, sind dem Fachmann aus der Fachliteratur hinlänglich bekannt.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale sind Flächengebilde, insbesondere Folien, vorzugsweise mit einer Dicke im Bereich von 0,5 μm bis 1 mm. Die erfindungsgemäßen Folien können dabei weitere, übliche Zusätze, wie z.B. Oxidationsstabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Füllstoffe, Pigmente und/oder Antihafmittel enthalten.

Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale auch für die Beschichtung von Substraten, insbesondere von Holz, Metall, Kunststoff, Glas, Textilien, Papier, Leder sowie keramischen und mineralischen Untergründen, besonders geeignet. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Beschichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale.

Die Beschichtungen können weiterhin Polymerharze, Weichmacher, Pigmente, Füllstoffe, Stabilisatoren, Haftungsverbesserer, rheologische Hilfsmittel, den pH-Wert beeinflussende Additive und/oder Additive, die chemische Reaktionen sowohl zwischen dem erfindungsgemäßen Polyvinylacetal und anderen Polymerharzen als auch zwischen den anderen Polymerharzen untereinander katalysieren, enthalten.

Die erfindungsgemäße Beschichtung kann auf an sich bekannte Weise sowohl als Pulver, das anschließend vorzugsweise bei erhöhter Temperatur aufgeschmolzen und vernetzt wird, als auch aus vorzugsweise organischer Lösung mittels dem Fachmann bekannten Beschichtungsverfahren erfolgen. Dabei wird beim Aufbringen aus Lösung vorzugsweise das erfindungsgemäß zu vernetzende Polyvinylacetal, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bindemitteln sowie

gegebenenfalls anderen Bestandteilen, wie beispielsweise Weichmachern, Pigmenten, Füllstoffen, Stabilisatoren, Haftungsverbesserern, rheologischen Hilfsmitteln, im Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst und dann auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht. Die erfindungsgemäße Vernetzung erfolgt vorzugsweise nach Abdampfen des Lösungsmittels, zweckmäßigerweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C. Dabei wird die Vernetzungsreaktion günstigerweise durch pH-Wert senkende Additive, wie beispielsweise organische und/oder anorganische Säuren, unterstützt.

Bei Anwendung in Beschichtungen zeigt sich die Vernetzung in einer Zunahme der Lösungsmittelbeständigkeit der Beschichtung sowie einer Zunahme des Molekulargewichts im Vergleich zum unvernetzten Polyvinylacetal.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung eignen sich die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale insbesondere auch zur Herstellung ionenleitfähiger Zwischenschichten für elektrochrome Systeme.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyvinylacetalen, bei welchem man ein Polymer (A1) vernetzt, welches, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



worin R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



worin R² Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt,

c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3)



worin R³, R⁴, R⁵ und R⁶, jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol sind,

d.) 0,00001 bis 30,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (4)



worin R⁷ und R⁸, jeweils unabhängig voneinander, Wasserstoff, eine Carboxylgruppe, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere COOH-Gruppen als

Substituenten aufweisen kann, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt, enthält,

dadurch gekennzeichnet, dass man, in beliebiger Reihenfolge,

- (i) das Polymer (A1) mit mindestens einem Polyaldehyd der Formel (5) umsetzt,

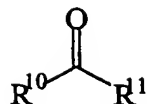


worin R^9 eine Bindung oder einen 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisenden Rest darstellt und n eine ganze Zahl größer gleich 2 ist,

und

- (ii) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4) miteinander verestert.

2. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung (5) mit $n = 2$ oder 3 einsetzt.
3. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung (5) einsetzt, bei R^9 eine aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.
4. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Glutardialdehyd und/oder n -Nonandial als Verbindung (5) einsetzt.
5. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man zu einem beliebigen Zeitpunkt mindestens eine Verbindung der Formel (6) zugibt,



(6)

worin R^{10} und R^{11} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sind.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man n-Butyraldehyd als Verbindung (6) einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - (1) 95,00 bis 99,99 Gewichtsteile mindestens einer Verbindung (6)
 - (2) 0,01 bis 5,00 Gewichtsteile mindestens eines Polyaldehyds (5)
 einsetzt, wobei sich die angegebenen Gewichtsteile zu 100,00 Gewichtsteilen ergänzen.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Veresterung (ii), gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Weichmachers, bei Masstemperaturen im Bereich von 80 bis 280°C durchführt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung in einem Extruder, Knetaggregat oder einem anderen beheizbaren Aggregat durchgeführt wird.
10. Vernetztes Polyvinylacetal erhältlich durch ein Verfahren gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche.
11. Polyvinylacetal gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Gesamtgehalt an veresterten und nicht-veresterten Carboxylgruppen kleiner gleich 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyvinylacetals, ist.

12. Polyvinylacetal gemäß Anspruch 10 und/oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass es Weichmacher enthält.
13. Formmasse enthaltend ein Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12.
14. Folie enthaltend ein Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12.
15. Verwendung einer Folie gemäß Anspruch 14 zur Herstellung von Verbundsicherheitsgläsern.
16. Beschichtung enthaltend ein Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12.
17. Verwendung eines Polyvinylacetals gemäß mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12 zur Herstellung ionenleitfähiger Zwischenschichten für elektrochrome Systeme.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyvinylacetalen, bei welchem man ein Polymer (A1) vernetzt, welches, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3)



d.) 0,00001 bis 30,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (4)



enthält,

wobei man, in beliebiger Reihenfolge,

(i) das Polymer (A1) mit mindestens einem Polyaldehyd der Formel (5) umsetzt,



und

- (ii) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4) miteinander verestert.

Dabei sind die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 sowie der Index n gemäß der Beschreibung definiert.

Weiterhin bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die durch das Verfahren erhältlichen vernetzten Polyvinylacetale sowie besonders zweckmäßige Anwendungsgebiete dieser Polymere